

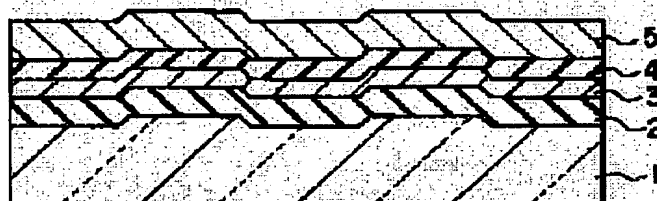
PHASE CHANGEABLE OPTICAL RECORDING MEDIUM

Patent number: JP2001232941
Publication date: 2001-08-28
Inventor: ASHIDA SUMIO; NAKAMURA NAOMASA; YUZUSU KEIICHIRO; ICHIHARA KATSUTARO
Applicant: TOSHIBA CORP
Classification:
- **International:** B41M5/26; G11B7/24
- **European:**
Application number: JP20000044581 20000222
Priority number(s):

Abstract of JP2001232941

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phase changeable optical recording medium susceptible to short wavelength operation and high linear velocity operation while keeping the heat stability of a recording mark.

SOLUTION: In the phase changeable optical recording medium having a phase changeable recording layer (3) reversively changed between a crystal state and an amorphous state by the irradiation with light, the phase changeable recording layer (3) is based on Ge, Sb and Te and contains at least one kind of an element selected from Bi, In, Sn and Pb and the sum total area of particles satisfying $R \geq (55x + 45)$, wherein $2c$ is a [Ge]/[Sb] atomic composition ratio in the phase changeable recording layer (3); and R is a crystal particle size (nm) after the crystal state is formed in the phase changeable recording layer 3, is less than 20% of the total area of the crystal part.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開2001-232941

(P2001-232941A)

(43) 公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 1 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 1	B 4 1 M 5/26	X 5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-44581 (P2000-44581)

(22) 出願日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 芦田 純生

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 中村 直正

神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会

社東芝柳町工場内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

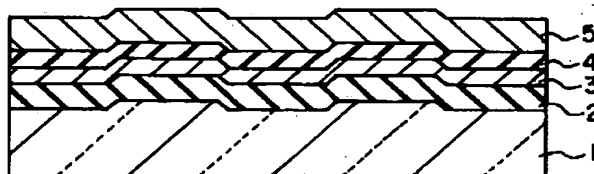
(54) 【発明の名称】 相変化光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 記録マークの熱安定性を維持しつつ、短波長動作または高線速動作が可能な光記録媒体を提供する。

【解決手段】 光照射により結晶状態と非晶質状態との間を可逆的に変化する相変化記録層 (3) を備えた光記録媒体であって、相変化記録層 (3) が Ge, Sb, Te を主成分とし、さらに Bi, In, Sn, Pb から選択された少なくとも一種の元素を含み、相変化記録層

(3) 中の [Ge] / [Sb] 原子組成比を x、相変化記録層 (3) に結晶状態が形成された後の結晶粒径を R (nm) とおく時、 $R \geq (55x + 45)$ を満たす粒子の面積の合計が結晶部全体の面積の 20% 未満である。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光照射により結晶状態と非晶質状態との間を可逆的に変化する相変化記録層を備えた光記録媒体であって、前記相変化記録層がGe、Sb、Teを主成分とし、さらにBi、In、Sn、Pbから選択された少なくとも一種の元素を含み、前記相変化記録層中の

[Ge] / [Sb] 原子組成比をx、前記相変化記録層に結晶状態が形成された後の結晶粒径をR (nm) とおく時、 $R \geq (55x + 45)$ を満たす粒子の面積の合計が前記結晶部全体の面積の20%未満であることを特徴とする相変化光記録媒体。

【請求項2】 $R \geq (55x + 45)$ を満たす粒子の個数が前記結晶部の結晶粒個数の合計の20%未満であることを特徴とする請求項1記載の相変化光記録媒体。

【請求項3】 前記結晶部の結晶粒径の平均が $R \leq (55x + 45)$ を満たすことを特徴とする請求項1記載の相変化光記録媒体。

【請求項4】 光照射により結晶状態と非晶質状態との間を可逆的に変化する相変化記録層を備えた光記録媒体であって、前記相変化記録層がAg、In、Sb、Teを主成分とし、さらにBi、Sn、Pbから選択された少なくとも一種の元素を含み、前記相変化記録層に結晶状態が形成された後の結晶粒径をR (nm) とおく時、 $R \geq 100$ を満たす粒子の面積の合計が前記結晶部全体の面積の20%未満であることを特徴とする相変化光記録媒体。

【請求項5】 $R \geq 100$ を満たす粒子の個数が前記結晶部の結晶粒個数の合計の20%未満であることを特徴とする請求項4記載の相変化光記録媒体。

【請求項6】 前記結晶部の結晶粒径の平均が $R \leq 100$ を満たすことを特徴とする請求項4記載の相変化光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光ビームを照射して情報の記録・再生を行う相変化型の光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 光ビームを照射して情報の記録・再生を行う相変化光ディスクは、大容量性、高速アクセス性、媒体可搬性を兼備している。しかも、相変化光ディスクは、競合する光磁気ディスクに比較して、再生原理がCDと同じ反射率変化形なのでCD互換ドライブを安価に提供できる、信号品質が優れているので高密度化しやすい、1ビームオーバーライトが容易なので記録データ転送速度が速い、などの利点を有している。

【0003】 相変化光ディスクの記録原理は以下の通りである。記録は、記録レベルの光を照射することにより記録層を熔融してランダムな状態にし、記録層の結晶化時間よりも短い時間で冷却してランダムな状態を室温ま

2

でクエンチして非晶質の記録マークを形成することにより行う。この場合、記録前の状態が非晶質か結晶かに関わらず上記の原理で結晶化できるので、1ビームでオーバーライトできる。再生は、結晶と非晶質の反射率の違いを利用する。消去は、消去レベルの光を照射することにより記録膜をその融点未満、結晶化温度以上に昇温して、この昇温時間を記録層の結晶化時間よりも長く保持する事で結晶化することにより行う。

【0004】 記録層としては、カルコゲン系の金属化合物、例えばGeSbTe、AgInSbTeまたはInSbTeを主成分とする薄膜材料が用いられる。ディスクの形態は、代表的には、アドレス部とデータ部がプリフォーマットされたポリカーボネート基板上に、下側誘電体層、記録層、上側誘電体層、反射層を順次積層した構造を有し、反射層上に接着層を介して対向基板を貼合わせるかまたはレーベルを貼り付けたものである。誘電体層と反射層は、記録層の酸化防止、積算オーバーライトによる劣化の防止、記録時の熱応答の調整、再生時の光学的エンハンス等の役割りを担っている。特に光学的エンハンスメント効果に関しては、下側誘電体層は基板と記録層の間での多重干渉効果、上側誘電体層は記録層と反射層間の多重干渉効果により、記録層単層の反射率変化量を増加させ、信号品質を向上する。

【0005】 書き込み・読み出しにはレーザービームを用いるが、特に小型・低消費電力・高信頼性の面から半導体レーザーを用いるのが好ましく、赤外から赤色の半導体レーザーを使ったシステムが実用化されている。

【0006】 相変化光記録媒体の記録密度はビームスポット径に反比例するため、光ビーム径を小さくすればそれだけ高密度化が可能である。ビームスポット径はおおむね λ / NA (λ : 波長、NA: 開口数) で表される。したがってより波長の短い光源を使うことで高密度化が実現できる。また、多量のデータの取り扱いには、記録・消去時の転送速度を高めることが重要である。用いる光源の波長に関わらず、媒体の線速を上げることでデータ転送速度を高められる。

【0007】 相変化光記録媒体への記録は、比較的高い記録パワーのレーザー照射で記録膜を熔融した後に急冷し、記録信号に対応した非晶質の記録マークを形成する。逆に記録マークを結晶化することで記録データを消去できる。結晶化には記録マークを、融点 (T_m) 以下で結晶化可能な温度領域 (その下限を T_x とすると、 $T_x < T < T_m$) に保持する必要がある。結晶化できる保持時間の最小値を τ_x とすると、 τ_x は記録膜の物性 (主に組成、添加物の種類・割合) に依存する値となる。記録マークが消去レベルのレーザースポット内を通過する時間を t_x とすると、 $\tau_x < t_x$ が記録マーク内の各点で成り立つことが良好な消去特性を得るための必要条件である。

【0008】 近年、記録容量の増大がますます期待され

3

ており、これに対応するために記録密度を上げる必要がある。そのためにはレーザー光源の短波長化が有効である。また大きいファイルを短時間に転送すること、すなわち転送速度の向上にはディスク使用線速の高速化が重要課題である。短波長化に関しては、たとえば現状の650nm程度（赤色）の波長を、400nm程度（青紫色）へ短くすることが目標となっている。線速高速化に関しては、現状の6~8m/sの線速を12~20m/sにすることが目標となっている。しかし、このどちらによっても、記録マークがレーザースポットを通過する時間 t_x が短縮されることになる。このため、従来の記録材料をそのまま適用すると、 τ_x が長すぎるため記録マーク部が十分結晶化せずデータが消え残る懸念があった。すなわち、オーバーライト特性が不十分となり、書き換え型という相変化光記録媒体の最大の特徴が失われる問題があった。

【0009】前記のように最小結晶化保持時間 τ_x は記録膜の組成に依存する。たとえば、記録膜の構成元素のうち、高融点成分元素の組成比を減らすと τ_x が低下する。一方、高融点元素の組成比低下は結晶化温度 T_x および結晶化の活性化エネルギー E_a の低下を招く。相変化光記録媒体は結晶構造を準安定状態におくことにより記録を行うものであるから、 T_x および E_a が低下すると、保存中にも徐々に結晶化が進行し、アーカイバルライフが低下する可能性が高い。また、読み出しレベルの低パワービームによるわずかな温度上昇によっても徐々に記録マークが劣化する、いわゆる読み出し劣化にも弱くなる可能性も高い。具体的には、満足できる寿命を保証するには T_x としておおむね160℃以上、 E_a として2.0eV以上が必要とされている。しかし、従来のGeSbTe系およびAgInSbTe系の記録材料は、これらの条件を満足する組成では、より一層の高密度化・転送速度向上の実現は困難であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、記録マークの熱安定性を維持しつつ、短波長動作または高線速動作が可能な光記録媒体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の相変化光記録媒体は、光照射により結晶状態と非晶質状態との間を可逆的に変化する相変化記録層を備えた光記録媒体であって、前記相変化記録層がGe、Sb、Teを主成分とし、さらにBi、In、Sn、Pbから選択された少なくとも一種の元素を含み、前記相変化記録層中の[Ge]/[Sb]原子組成比を x 、前記相変化記録層に結晶状態が形成された後の結晶粒径を R (nm) とおくと、 $R \geq (55x + 45)$ を満たす粒子の面積の合計が前記結晶部全体の面積の20%未満であることを特徴とする。

【0012】本発明の第2の相変化光記録媒体は、光照

4

射により結晶状態と非晶質状態との間を可逆的に変化する相変化記録層を備えた光記録媒体であって、前記相変化記録層がAg、In、Sb、Teを主成分とし、さらにBi、Sn、Pbから選択された少なくとも一種の元素を含み、前記相変化記録層に結晶状態が形成された後の結晶粒径を R (nm) とおくと、 $R \geq 100$ を満たす粒子の面積の合計が前記結晶部全体の面積の20%未満であることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明する。

【0014】記録マークである非晶質部の結晶化時間 τ_x 、結晶化温度 T_x と記録膜組成との関係は次のとおりである。たとえば、図2にGeSbTe系の記録膜についてGe-Sb-Te 3元相図を示す。この相図において、GeTe（図中O）とSb₂Te₃（図中P）を結んだ直線上の組成（GeTe-Sb₂Te₃擬二元系合金）は特に τ_x が小さく、高線速・短波長動作に好適である。同直線上では、Ge組成が少なほど結晶化時間が短い。しかし、Ge組成が少なすぎると T_x および E_a の低下のため寿命の面で問題である。上述したように $T_x < 160^\circ\text{C}$ または $E_a < 2.0\text{eV}$ となると、保存寿命・読み出し劣化の危険が高いため、これを避けるよう膜組成を決める必要がある。ゲルマニウム・アンチモン・テルルのみからなる膜（Ge_xSb_yTe_z、 $x+y+z=1$ ）の場合、 x を少なくとも0.20以上にしなければならない。しかし、この範囲では、高線速（たとえば波長650nm程度のレーザービーム使用の場合、12~20m/s）または短波長（たとえば線速=6~8m/sの場合、 $\lambda=400\text{nm}$ ）で使用した場合、 τ_x が長すぎて消去が不十分となる。このように、寿命・安定性とデータ転送速度・記録密度を両立できないことが実験的に判明した。

【0015】ここで、結晶化過程のメカニズムをより詳細に検討する。記録層が T_x 以上に加熱されると、まず微小結晶核が生成する。ひきつづき結晶核が成長し、隣接する結晶粒同士が接するに至り結晶化が完了する。相変化光記録媒体の結晶化メカニズムはこのような二段階で進むといわれている。そのため、 τ_x を全体として短縮するには結晶核生成時間および結晶成長時間のどちらを短くしてもよいことになる。

【0016】しかし、結晶成長時間が短いと形成される結晶粒が粗大になりやすい。この場合、記録マークの輪郭が温度分布を反映したきれいな形状にならず、ジッタが増大する問題がある。これは、記録密度の面で有利なマークエッジ記録（記録マークのエッジに記録ビットを対応させる）の場合、エッジの位置ずれ（ジッタ）が発生しやすく特に問題であるため、採用しがたい解決法である。

【0017】一方、結晶核生成時間を短縮すると、単位

5

時間あたり発生する結晶核の密度が大きくなるので、最終的に形成される結晶の粒径が細くなる。この場合、マークの形状が均一になり、マークエッジ記録に好適な解決手段である。

【0018】本発明者らはさらに検討した結果、結晶核生成時間を短縮するというよりも、非晶質膜中にあらかじめ微細結晶化核を含有することができれば、結晶化時間をより短縮でき、しかもそれらの結晶化核が十分微細であれば、膜全体として非晶質とみなされるという考えにいたった。この場合、結晶化核の粒径が数nm程度のサイズであれば、レーザースポット全体から見た光学定数は均一な非晶質のそれと同等である。

【0019】上記のように非晶質膜中に微細結晶化核を含有させるには、GeSbTeの場合はBi, In, Sn, Pbを、AgInSbTeの場合はBi, Sn, Pbを微量添加するとともに、成膜方法を工夫することが有効であることが判明した。さらに、微細結晶化核を含有する記録膜は、従来の記録膜と比較して、全体を結晶化したときに個々の結晶粒の粒径が大幅に微細化することが判明した。これは結晶が成長する過程で、外周が隣接する結晶に到達した段階で完了するためである。逆に、結晶化核密度が低いか核発生速度が低い場合は、核が少ないので個々の結晶粒は大きくなる。

【0020】GeSbTe系またはAgInSbTe系の記録膜にBi, In, Pb, Snを加えると上記のように高密度の結晶核が形成される理由を以下に記す。たとえばBiはSbの同族元素であるため、GeSbTeまたはAgInSbTeのうちSbに置き換わって存在する。そして、BiとTeの金属間化合物は結晶化時間が短く、成膜したままの状態でも結晶化しやすいため、膜中にBi-Teの微細結晶が偏析するものと考えられる。個々のBi-Te結晶は小さくても、高密度に存在することで結晶成長核として十分な効果をもたらす。

【0021】上述した添加元素を加えるだけでも結晶化核が生成するが、成膜方法によってはその密度が実質的に十分でないこともある。特に、成膜速度が高い場合、スパッタ付着粒子のエネルギーが高く、Bi-Teが微結晶として偏析しにくくなる。印加電力を下げても成膜速度を下げればこの問題は避けられるが、生産性が悪いいため採用が困難である。そこで、成膜速度を高めた場合でも、効率的に結晶化核を形成する方法として次のようなものがある。

【0022】第1の方法は、スパッタガスとしてKrもしくはXeもしくはこれらの混合ガス、またはこれらにArに混合したガスを使用することである。

【0023】第2の方法は、ターゲット電極以外にプラズマ生成用の電極を設け、ターゲット電極上に形成されるカソード・シース電圧を低く抑えることである。

【0024】上記の2つの方法は、成膜レートを下げずに特性を向上できるため優れた方法である。特に、ター

6

ゲット電極以外にプラズマ生成用の電極を設ける方法は、プラズマ生成用電力の大小に依存せずに、ターゲットに印加するバイアス電圧を設定できるという利点がある。このため、プラズマ密度を十分に高く保ちながらカソード・シース電圧を低く抑えることができ、成膜レートを下げずに初期化特性の良い記録層を成膜できる。この方法の例として電子サイクロトロン共鳴(ECR)スパッタ、誘導結合プラズマ(ICP)スパッタ、ヘリコンスパッタ、イオンビームスパッタが挙げられる。また、上記の2つの方法を組み合わせて記録層を成膜することはさらに好ましく、たとえばECRスパッタ法でガスにKr, Xeを用いることは特に好ましい。

【0025】上述した成膜方法の共通点は、基板に到着するスパッタ粒子のエネルギーを通常プロセスに比べ下げられることである。このような成膜方法を記録層に適用すると、エネルギーの高いプロセスに比べ、非晶質ながら秩序性の高い膜が得られる。この点を薄膜の成長過程から説明する。

【0026】スパッタ粒子は基板到達後、エネルギー的に安定なサイトに向かうが、その過程で短時間ながら表面を運動する(マイグレートする)といわれている。金属は結晶化自由エネルギーが高く、短時間のマイグレーションで容易に結晶化する。一方、GeSbTe, AgInSbTeなど相変化光記録に使用されるのは半導体材料なので共有結合性が高く、結晶化自由エネルギーが低い。そのため結晶化に必要な時間が比較的長く、常温基板上的マイグレーション時間ではエネルギー的に安定なサイトに入るのを待たずに冷却されてしまう。さらに、通常のスバッタではスパッタ粒子のエネルギーが高すぎるため、次々に飛来する粒子により一旦付着した粒子が跳ね飛ばされたり、玉突き状に動かされて不規則な位置に固定されるなどのため、非常にランダムネスの高い非晶質膜となる。

【0027】これに対して本発明において採用する方法では、基板上に到達する段階ですでにスパッタ粒子のエネルギーが十分低いため、上記のランダムな付着過程を避けることができる。そのため、結晶化核となるBi-Teの微細結晶が析出しやすく、結晶化核密度の高い膜となる。このような膜は、可視光波長によって測定されるマクロな光学定数は非晶質であり、またX線回折によってもハローパターンしか得られないため非晶質とみなされるが、十分高分解能の透過電子顕微鏡観察では格子構造が観察され、微細結晶化核を確認することが可能である。この特徴は初期結晶化工程を経た後でも、また記録媒体としてレーザービームで記録された後の非晶質状態においても、さらに記録マークが消去された後の結晶状態においても維持される。

【0028】ここで、粒径を微細化するための公知に方法についてふれておく。成膜時に微量の窒素を添加することで粒径を小さくできることがKikuchi, M.

50

et al, International Symposium on Optical Memory (ISOM) 1998 Technical Digest, p. 164に開示されている。このプロセスは一種の反応性スパッタであり、窒素流量の制御で添加窒素量を制御できる。しかし、この制御は一般にプロセス条件に敏感であり、印加電力やスパッタガス圧、真空ポンプの排気速度の変動などによる成膜レート変化に起因して取り込まれる窒素量が変化する。窒素量が不足すると添加効果のない、結晶粒粗大の記録膜が形成される。過剰の場合は全体が窒化物となり光照射に対する相変化を示さない。このようにこの方法は再現性にしばしば問題が生じる。そのうえ、窒素を添加した記録膜は非晶質と結晶との光学定数の差が小さくなる傾向にあり、相変化光記録媒体の再生信号強度が低くなって高密度化には不利である。したがって、窒素添加による粒径制御では本発明の目的は達成できない。

【0029】以上の知見に基づいて、本発明者らは、たとえば相変化記録層の材料がGe, Sb, Teを主成分とし、さらにBi, In, Sn, Pbから選択された少なくとも一種の元素を含む場合、相変化記録層中の[Ge]/[Sb]原子組成比をx、相変化記録層に結晶状態が形成された後の結晶粒径をR (nm) とおく時、 $R \geq (55x + 45)$ を満たす粒子の面積の合計が結晶部全体の面積の20%未満であれば、高密度・高線速動作に適した相変化光記録媒体を提供できることを見出した。

【0030】また、相変化記録層の材料がAg, In, Sb, Teを主成分とし、さらにBi, Sn, Pbから選択された少なくとも一種の元素を含む場合、相変化記録層に結晶状態が形成された後の結晶粒径をR (nm) とおく時、 $R \geq 100$ を満たす粒子の面積の合計が結晶部全体の面積の20%未満であれば、高密度・高線速動作に適した相変化光記録媒体を提供できることを見出した。

【0031】GeSbTeを主成分とする光記録媒体において、結晶粒径を記録膜の組成比[Ge]/[Sb]との関係で規定する理由は、通常のスパッタ成膜で成膜したGeSbTe膜をレーザービームで結晶化した場合、最大粒径が組成に依存するためである。実際に、後に詳述するとおり、100回オーバーライト後のマーク間結晶部から無作為に抽出した500nm角の領域で透過電子顕微鏡(TEM)による観察で結晶粒の最大径、最小径および平均粒径を調べた。そして、GeTeとSb₂Te₃を結んだ擬二元系組成上で、横軸を[Ge]/[Sb]の組成比とし、縦軸を結晶粒径として両者の関係を調べた。その結果、図5に示すように、両者に正の相関があることが明らかになった。図5中の平均粒径の変化と示す直線が $R = 55x + 45$ で表される。

【0032】結晶粒径測定にはTEM観察が有効である

が、注意が必要である。通常のTEM像では黑白のコントラストによって単結晶が分別できるが、必ずしもコントラストがはっきりしない灰色の部分がある。そのような部分は複数の単結晶の集まりである可能性が高い。したがって観察の際は暗視野像をとり、粒界をきわだたせる必要がある。必要があれば、電子ビームを絞って結晶内の電子線回折像を撮影し、対象の結晶粒が単結晶であることを確認する。なお通常結晶粒の形状は不定であるので、個々の結晶粒に対して、粒径=(最大径+最小径)/2と定義する。なお、基板上のダストなどの欠陥により、極端な粗大粒が形成される場合がある。しかしそのような粗大粒は使用時にデータエラーを引き起こす特別な欠陥であるので、粒径の計算からは除外する。

【0033】結晶粒径が本発明において規定した要件を満たしているかどうかを確認するには、ある程度広い範囲、たとえば合計500nm×500nmの範囲をくまなく観察し、粒径の計算から除外すべき粗大な結晶粒を検出する。そして、それ以外の結晶粒について、粒径を大きい順に並べ、GeSbTe系の場合には $R \geq (55x + 45)$ を満たす粒子、AgInSbTe系の場合には $R \geq 100$ を満たす粒子があれば、それらの占める面積を合計する。その合計面積が、観察した部分の総面積の20%未満であれば本発明の要件に合致し、20%以上であれば本発明の要件に合致しない。

【0034】また、上記の観察範囲について、すべての粒子の個数を数え、上記の不等式を満たす粒子の割合が20%未満であるかどうかを調べてもよい。

【0035】記録膜の結晶化状態は、オーバーライトの繰り返しによりやや変化する。本発明の趣旨は、媒体の使用時に1回目から使用終了までのすべての段階において高い消去率が得られることである。したがって、初期結晶化終了時から、オーバーライト繰り返しにより変化した後においても、さらに数百から数千回のオーバーライト後においても、同様の微細結晶粒となることが必要である。

【0036】本発明に係る相変化記録膜の好ましい組成範囲を説明する。ゲルマニウム・アンチモン・テルルのみからなる膜(Ge_xSb_yTe_z, $x + y + z = 1$)を記録膜として用いた場合、x, y, zの関係が図2に示したGeSbTe三元相図において、点A((x, y, z) = (0.18, 0.24, 0.58)), B(0.18, 0.31, 0.51), C(0.30, 0.22, 0.48), D(0.30, 0.15, 0.55)に相当する4点を結ぶ線分で囲まれた領域にあることが好ましい。x < 0.18の領域ではEa, Txが低すぎるため十分な保存寿命が得られず、逆にx > 0.30の領域では融点が高すぎて記録感度が不足する。また線分BCよりもTe-poor側および線分DAよりもTe-rich側では記録感度が不足するとともに添加元素の効果が十分得られない。しかし、Ge組成比が少ない

ほど融点は低下し、保存寿命上問題が発生するので、 x が0.20以上、望ましくは0.22以上の領域が特に好ましい。

【0037】次に添加元素の組成範囲を説明する。この組成範囲を $(Ge_xSb_yTe_z)_{1-w}(Bi_aIn_bSn_cPb_d)_w$ とあらわしたとき、 $3E-4 < w < 0.03$ が好ましい。下限の $3E-4$ は、それ以下では添加の効果がなく、実質的に記録膜の基本構成元素のみから構成される場合と同一である。すなわち結晶化速度 τx 短縮の効果がみられない。また、上限の0.03以上の組成比では τx 短縮効果があるものの、 $Ea \cdot Tx$ も同時に低下し、保存寿命や読み出し劣化の点で問題が生じる。添加元素の組成範囲として、さらに好ましいのは0.5%以上、2.5%以下であり、この範囲であれば実質的に $Ea \cdot Tx$ 低下の可能性は非常に小さく、結晶粒径微細化の効果が十分に得られる。

【0038】 $AgInSbTe$ 系の記録膜を用いた場合も同様であり、組成を $(Ag_xIn_ySb_zTe_w)_{1-v}(Bi_aSn_bPb_c)_v$ と表したとき、 $3E-4 < v < 0.03$ が好ましい。

【0039】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

【0040】【実施例1】図1は本発明に係る相変化光ディスクの断面図である。図1において、基板1上に、第1干渉層2、相変化記録層3、第2干渉層4、および反射層5が順次積層される。基板は0.4 μ m幅のグループが設けられたポリカーボネート製光ディスク基板である。

【0041】本実施例においては、図3に示すマグネトロンスパッタ装置を用いた。このマグネトロンスパッタ装置は、RF電源に接続されたターゲット31と、それを取り囲むステンレス製のアノードリング32と、ターゲット31に対向して基板を保持するサセプター33を有する。アノードリングおよびサセプターは接地電位に保たれ、これらの部品を内蔵する真空容器全体も接地されている。

【0042】上記のスパッタ室が搬送室を介して複数接続されたいわゆる枚葉式多室型成膜装置を用い、個々の膜をそれぞれ専用の成膜室で成膜した。

【0043】相変化記録層3の成膜条件は以下の通りである。ターゲット組成は $Ge_{0.225}Sb_{0.225}Te_{0.532}Bi_{0.015}$ とし、スパッタガスとしてArではなく、Krガスをを用いた。ガス圧は4.0Paとし、ターゲットに13.56MHzのRF電力を加え、その電力は150Wとした。記録層膜厚は20nmとした。成膜速度は約1.4nm/sであり、記録膜の成膜に要した時間は14.3秒であった。

【0044】ここで、記録層3のスパッタにKrを使用した理由は次の通りである。スパッタ成膜中にターゲッ

トから基板に向かって飛来するスパッタ付着粒子のあるものはスパッタガスと衝突し、その運動エネルギーが低下する。通常スパッタに用いるArと、Ge、Sb、Te原子との質量数を比較すると、Arが40であるのに対してGe、Sb、Teはそれぞれ73、122、128であり、スパッタ粒子の方がはるかに重い。このため1~2回の衝突では運動エネルギーがあまり変化しない。ところがスパッタガスにKrを用いると、その質量数は84と比較的重いため、スパッタ粒子が衝突すると大幅に運動量が低下する。これにより、付着時の急冷度が低下し、結晶粒微細化により好適な膜となる。また、スパッタガス圧は上記の衝突を有効に生じさせるために、他の膜質を損なわない範囲でなるべく高い方が好ましく、1.0Pa以上が特に好ましい。

【0045】Arガスをスパッタガスに使用する場合、同じ効果をもたらすためには同様にガス圧を高めるほか、ターゲット印加電力を下げるによりDCバイアスを低下させることが有効である。好ましくは、単位ターゲット面積あたりの印加電力を0.8W/cm²以下にすることが望ましい。その結果、成膜レートが低下して生産性が悪化する問題が生じるが、Krを使用すると印加電力を上げて効果があるのでこの問題を回避できる。

【0046】第1干渉層および第2干渉層としてはZnS:SiO₂（膜厚はそれぞれ60nm、20nm）、反射層としてはAl合金（膜厚100nm）を用いた。いずれもスパッタガスとしてArガスをを用い、ガス圧を0.5Paに設定して成膜した。

【0047】このディスクを初期化装置にかけ、全面を結晶化した。その後、波長410nmのレーザー光源を備えた評価装置を用いて評価した。線速8m/s、クロック周波数90.5MHzとした。記録パワー・消去パワーをマトリクス的に変化させ、9T信号のCNRが最大となるパワーを求めた。最適記録パワー、最適消去パワーはそれぞれ11mW、5.5mWであった。同パワーにおけるCNRは54.8dBとなった。次に、レーザーをディスク1回転分連続で照射し、キャリアの低下を測定した。レーザーパワーを変化させ、低下量の最大値をディスクの消去率と定義した。本実施例では、消去率は-42.2dBと優れた値であった。

【0048】記録層の結晶粒径を調べるため、まずディスク上で1回だけ記録した部分をTEM観察した。無作為に500nm×500nmの領域を選び、撮影した画像から結晶粒の粒径を測定した結果、表1に示すように最大が46nmであった。TEM観察においては10nm以下の結晶粒が分離できなかったため、最小径は10nmとした。平均粒径は30nmであった。平均粒径の計算には10nm未満の結晶粒を含めていないので、真の値は表中の数字よりも小さい。さらにオーバーライト100回後の結晶部から500nm角の領域を観察した

結果は最大径57nm、最小径37nm、平均48nm *【0049】
であった。

*【表1】

	1回記録				100回オーバーライト後			
	粒径(nm)			測定 個数	粒径(nm)			測定 個数
	最小	最大	平均		最小	最大	平均	
実施例1	(10)	46	(30)	142	37	57	48	75
実施例2	(10)	42	(29)	158	32	52	43	75
実施例3	(10)	52	(34)	114	46	68	57	48
比較例1	87	122	99	13	89	144	116	12

【0050】図6に1回記録後の全結晶粒の粒径分布をヒストグラムで示す。同図の棒グラフは、対応する横軸目盛りに記した数字から、その右隣に記した値までの結晶粒径範囲にあることを意味する。たとえば20と記した棒は20～40nmの粒径範囲にある結晶粒の個数を表す。本実施例の組成では $[Ge]/[Sb]=1.0$ であるから、 $55x+45=100$ となる。最大粒径は1回記録後で46nm、100回オーバーライト後でも57nmであるから、 $R \geq 55x+45$ である粒子はなく、面積比率、個数ともに本発明の要件を満たしている。

【0051】次に、ディスクの耐久性を調べた。まず、同一トラックに8m/sの線速、最適記録パワーで9T信号のオーバーライトを10回行った後のCNRを調べたところ55.2dBが得られた。次に恒温槽中で80℃-95%RH環境下に1000時間保持し、再度CNRを調べた。その結果は55.4dBであり実質的に変化は認められなかった。熱特性を調べるため記録層の示差熱分析を行った。前記の成膜プロセスにより100nmの記録層を成膜した試料を分析に供した。その結果、結晶化開始温度が165℃であり、活性化エネルギーが2.2eVであった。

【0052】本実施例ではスパッタガスとしてKr単体を用いたが、Xeでもよく、またArにこれらの重希ガスを混合して用いても良い。KrまたはXeを用いる目的はスパッタ放出粒子のエネルギー制御であるから、その混合比が少なすぎるとは意味がなく、真空容器中のArまたはXeの分圧が0.5Pa以上であることが好ましい。またこれらのガスに加えて微量の反応性ガス、たとえば窒素を用いることも可能である。

【0053】〔実施例2〕本発明の第2の実施例に係る相変化光ディスクについて説明する。図4は本実施例の記録膜の成膜に用いた成膜室の概略図である。図4では、スパッタ材料となるターゲット41を取り巻いてアノード42を配置するとともに、プラズマ励起用コイル43を設置している。ターゲット41に対向して基板を保持するサセプター44を設置している。プラズマ励起用コイルに高周波電力を印加すると、コイルに囲まれた領域に電磁誘導により交番磁界が発生し、プラズマが励起される。従って通常のスパッタ装置と異なり、プラズマ励起のためにターゲットに電力を印加する必要がな

い。ターゲットは接地電位にしてもプラズマ電位との電位差によりスパッタリングが可能だが、適宜DCまたはRFバイアスを加えることも好ましい。しかし過剰に与えるとイオンエネルギー低減の効果が薄れるので、必要最小限にとどめるべきである。

【0054】記録膜成膜条件は次のとおりである。ターゲット組成は $Ge_{0.225}Sb_{0.225}Te_{0.532}Bi_{0.015}$ とし、スパッタガスはArガスをを用いた。ガス圧は2.0Pa、コイル印加電力は13.56MHz、400W、ターゲットには-35VのDCバイアスを印加した。記録膜厚は20nmとした。この場合、成膜速度は3.5nm/sとなり、成膜時間は5.7秒であった。

【0055】本実施例のその他の膜には、図3のマグネトロンスパッタ装置、すなわちRF電源に接続されたターゲットと、それを取り囲むステンレス製のアノードリングを備え、対向して基板を保持するサセプターからなる成膜室を用いた。それぞれの膜専用のスパッタ室は搬送室を介して複数接続されたいわゆる枚葉式多室型成膜装置であり、個々の膜をそれぞれ専用の成膜室で成膜する。記録膜以外の成膜手順および膜厚は実施例1と同一にして、図1に示す光記録媒体を作製した。

【0056】実施例1と同一の手順により評価した結果、本実施例のディスクの最適記録パワー、最適消去パワーはそれぞれ11mW、5.5mW、同パワーにおけるCNRは54.2dB、消去率は-45.3dBと優れた値であった。

【0057】1回記録部のマーク間結晶部の結晶粒径は最大粒径が42nm、最小は10nm以下、平均は29nmであった。100回オーバーライト後は最大52nm、最小32nm、平均43nmであった。本実施例では記録層の組成が $[Ge]/[Sb]=1.0$ であるから、 $55x+45=100$ である。したがって、 $R \geq 55x+45$ となる結晶粒はなく、面積比率および個数ともに本発明の要件を満たしていた。

【0058】次に、ディスクの耐久性を調べた。まず、同一トラックに8m/sの線速、最適記録パワーで9T信号のオーバーライトを10回行った後のCNRを調べたところ54.0dBが得られた。次に恒温槽中で80℃-95%RH環境下に1000時間保持し、再度CNRを調べた。その結果は54.5dBであり実質的に変化は認められなかった。熱特性を調べるため記録層の示

13

差熱分析を行った。前記の成膜プロセスにより100nmの記録層を成膜した試料を分析に供した。その結果、結晶化開始温度が162℃であり、活性化エネルギーが2.1eVであった。

【0059】なお、成膜方法として、たとえばECRSパッタを用いてもよい。すなわち、ECRSパッタにおいてはマイクロ波による無電極放電によってプラズマが励起され、プラズマ中のイオンのエネルギーがターゲットに印加されたバイアス電圧によって制御されるので、プラズマ密度とスパッタ放出粒子のエネルギーを独立に制御することが可能である。また、成膜方法として、イオンビームスパッタリングのように独立のイオン源を用いる場合も、ターゲットのほかにプラズマ励起源を持つことから、本発明に好適に適用できる。

【0060】〔実施例3〕本発明の第3の実施例に係る相変化光ディスクについて説明する。本実施例の記録膜の成膜にはプラズマ励起用コイルを備えた図4の成膜室を用いた。ターゲット組成はAg_{0.049}In_{0.049}Sb_{0.59}Te_{0.30}Bi_{0.015}とし、スパッタガスはArガスを10用いた。ガス圧は2.0Pa、コイル印加電力は13.56MHz、400W、ターゲットには-40VのDCバイアスを印加した。記録膜厚は20nmとした。

【0061】その他の膜の成膜には、図3のマグネトロンスパッタ装置、すなわちRF電源に接続されたターゲットと、それを取り囲むステンレス製のアノードリングを備え、対向して基板を保持するサセプターからなる成膜室を用いた。それぞれの膜専用のスパッタ室は搬送室を介して複数接続されたいわゆる枚葉式多室型成膜装置であり、個々の膜をそれぞれ専用の成膜室で成膜する。記録膜以外の成膜手順および膜厚は実施例1と同一にして、図1に示す光記録媒体を作製した。

【0062】このディスクを初期化装置にかけ、全面を結晶化した。その後、波長410nmのレーザー光源を備えた評価装置を用いて評価した。線速4m/s、クロック周波数45.25MHzとした。記録パワー・消去パワーをマトリクス的に振って9T信号のCNRが最大となるパワーを求めた。本実施例のディスクにおいて、最適記録パワー、最適消去パワーはそれぞれ12.0mW、5.5mWであった。同パワーにおけるCNRは55.1dBとなった。

【0063】次に、レーザーをディスク1回転分連続で照射し、キャリアの低下を測定した。レーザーパワーを変化させ、低下量の最大値を本ディスクの消去率と定義する。本実施例では、消去率は-51.1dBと優れた値であった。

【0064】1回記録部および100回オーバーライト後のマーク間結晶部の結晶粒径は表1に示す通りであり、面積比率および個数ともに本発明の要件を満たしていた。

【0065】（比較例1）比較例1として、本発明によ

14

らずに作製した相変化光ディスクの特性を説明する。成膜には前記した実施例1と同一の成膜装置を用いたが、記録層成膜時のガスはArとし、ガス圧にも特に考慮せず1.0Paとした。ターゲット印加電力はRF（13.56MHz）125Wとした。記録層組成も同一のGe_{0.225}Sb_{0.225}Te_{0.532}Bi_{0.015}とした。このときの成膜速度は実施例1と同一の1.4nm/sであり、成膜時間は14.3秒であった。記録膜以外の成膜条件はすべて実施例1と同一とした。

【0066】このディスクを実施例1と同条件で評価した。最適記録パワー、最適消去パワーはそれぞれ11.5mW、5.5mWであった。同パワーにおける初回のCNRは54.3dBと実施例1と同等であったが、消去率は-12.5dBと実施例1に比較して大幅に劣っていた。オーバーライト10回後のCNRも48.2dBと大幅に低く、消え残りが悪影響を及ぼしていることが明らかになった。

【0067】TEM観察による結晶粒径測定結果は、1回記録後の最大径が122nm、最小径は87nm、平均が99nmとなった。100回オーバーライト後はさらに増大し、最大径144nm、最小径89nmとなった。

【0068】図7に1回記録後の全結晶粒の粒径分布をヒストグラムで示す。また、検出された粒子の個数は13個であった。表2に検出された全結晶粒のリストを示す。

【0069】

【表2】

粒径(nm)	面積(nm ²)
87.2	7605.6
94.6	8960.8
98.2	9249.0
99.6	9895.7
100.4	10082.7
100.6	10113.9
103.2	10644.8
106.9	11216.5
110.1	12123.1
113.0	12774.0
114.0	13004.9
122.4	14989.1
123.5	15240.1

【0070】本実施例の組成では[Ge]/[Sb]=1.0であるから、 $55x+45=100$ となる。粒径 $R \geq 100$ nmの粒子は表2中9個であり、これらの粒子の占める面積は110188nm²であった。したがって、観察部全体に占める面積比率は $110188/250000=44.1\%$ であり、20%を越えていた。また、粒径 $R \geq 100$ nmの粒子の個数の割合は $9/13=69\%$ であった。このように、100回オーバーライト後の粒径はもちろん、1回のみ記録後の粒径も本発

明の要件を満たしていなかった。

【0071】以上のように、比較例の記録媒体では結晶粒径が粗大であるため、消去特性が劣ることが判明した。

【0072】このほか、本発明の要件を満たさない記録媒体の例としては、記録層成膜時のプロセスガスとしてKrまたはXeを用いないか、ターゲット以外に付加的なプラズマ発生用電極を用いない場合、またはBi, Sn, Pb, Inから選択された元素を含まない記録層を用いる場合が挙げられ、いずれの場合も結晶粒微細化の

効果は本発明の実施例に比較して劣る。

【0073】以上、本発明の実施例を説明したが、本発明は上述の実施態様に限定されるものではなく、本発明の主旨の範囲で種々の変形が可能である。

【0074】例えば記録層のGeSbTe, AgInSbTeに、Bi, Sn, Pb, Inに加え、さらにCo, Pt, Pd, Au, Ag, Ir, Nb, Ta, V, W, Ti, Cr, Zrなどを微量添加してもよい。

【0075】記録層の平均膜厚は5~30nmの範囲であることが、記録感度を適正な範囲にするために望ましい。片面に2層の記録層を持つリライタブル媒体の構成がTechnical Digest, International Symposium on Optical Memory (ISOM) '98, p. 144に開示されているが、この構成では光入射側に近い記録層の透過率を高くとる必要がある。一般に記録膜膜厚が薄いほど結晶化しにくいので、特に本発明が効果を発揮する。

【0076】干渉層は記録層へ効率よく光を吸収させるために、消衰係数kが0.1以下であることが好ましい。干渉層としてはZnSのほか、ZnO, Ta₂O₅, SiO₂, SiO, Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂, CaF₂, MgF₂, Si₃N₄, AlN及びこれらの複合物等も用いることができる。

【0077】反射層としては、例えばAlTi, TiN, AlMo, AlCr, AlCu, Ag, Au, Cu, Pt, Pd, Ir等およびそれらに合金を用いることもできる。反射層の平均膜厚は30~300nmの範囲であることが、反射率確保と冷却速度確保の観点から好ましい。

【0078】記録膜の上側または下側、またはその両側に結晶化促進層、たとえばGeN, SiC, SiNなど

の膜を設けてもよい。さらに、記録膜に関して基板側、または反射膜側に光吸収性の層、たとえば半導体膜、または金属微粒子を誘電体中に分散させた層などを設けてもよい。

【0079】また以上の実施の形態では相変化光ディスクを例に挙げて説明したが、本発明は相変化光ディスクに限定されるものではなく、光記録カード、光記録テープ等の各種の光記録媒体に適用可能である。

【0080】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、消去率が高く、短波長光源を用いるかまたは高線速の採用によって転送速度を高めた記録システムに適合する好適な記録媒体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る相変化光記録媒体の断面図。

【図2】本発明に係る相変化光記録媒体を構成するGeSbTe系記録層についてのGe-Sb-Te3元相図。

【図3】本発明の実施例において用いられたマグネトロンスパッタ装置の構成図。

【図4】本発明の実施例において用いられた他のマグネトロンスパッタ装置の構成図。

【図5】本発明に係る相変化記録層について[Ge]/[Sb]の組成比と結晶粒径との関係を示す図。

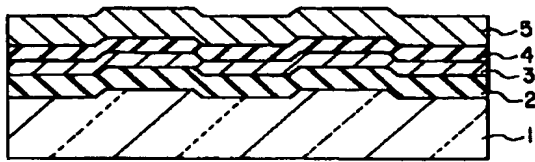
【図6】実施例1の相変化光記録媒体について結晶粒の粒径分布を示すヒストグラム図。

【図7】比較例1の相変化光記録媒体について結晶粒の粒径分布を示すヒストグラム図。

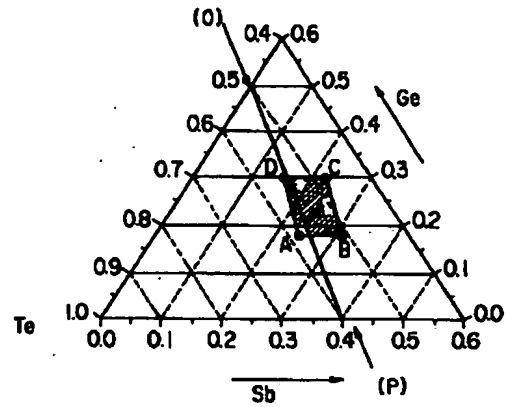
【符号の説明】

- 1…基板
- 2…第1干渉層
- 3…相変化記録層
- 4…第2干渉層
- 5…反射層
- 31…ターゲット
- 32…アノードリング
- 33…サセプター
- 41…ターゲット
- 42…アノード
- 43…プラズマ励起用コイル
- 44…サセプター

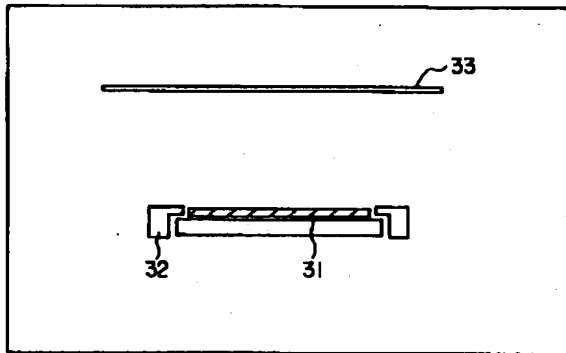
【図1】



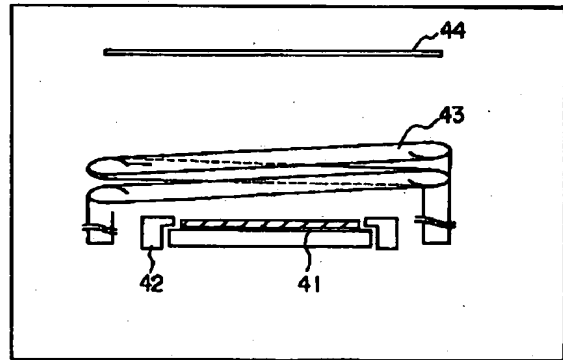
【図2】



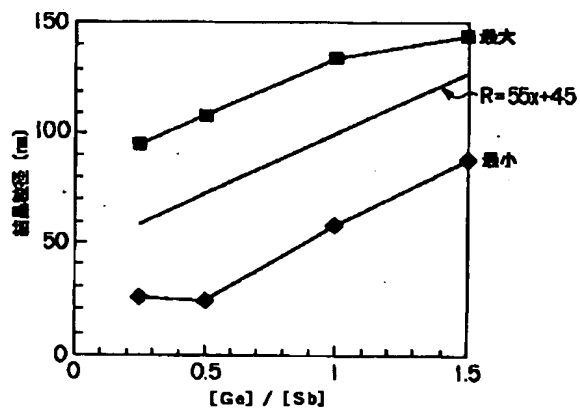
【図3】



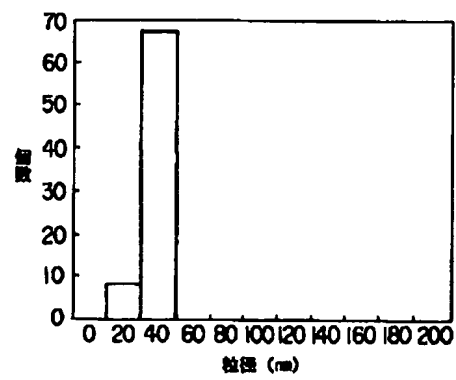
【図4】



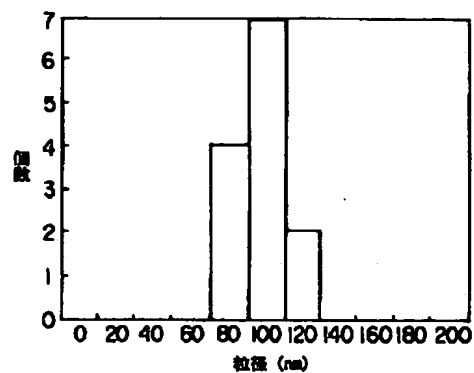
【図5】



【図6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 柚須 圭一郎
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 市原 勝太郎
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 2H111 EA12 EA23 EA32 EA39 FA01
FB05 FB06 FB07 FB09 FB10
FB12 FB17 FB21 FB30
5D029 JA01 JB50